

# Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP2005/022857

International filing date: 13 December 2005 (13.12.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP  
Number: 2004-364544  
Filing date: 16 December 2004 (16.12.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 02 February 2006 (02.02.2006)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland  
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日  
Date of Application:

2 0 0 4 年 1 2 月 1 6 日

出 願 番 号  
Application Number:

特 願 2 0 0 4 - 3 6 4 5 4 4

パリ条約による外国への出願  
に用いる優先権の主張の基礎  
となる出願の国コードと出願  
番号

The country code and number  
of your priority application,  
to be used for filing abroad  
under the Paris Convention, is

J P 2 0 0 4 - 3 6 4 5 4 4

出 願 人  
Applicant(s):

株式会社NEOMAX

2 0 0 6 年 1 月 1 8 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

中 嶋



【書類名】 特許願  
【整理番号】 SS04273A  
【提出日】 平成16年12月16日  
【あて先】 特許庁長官 殿  
【国際特許分類】 B22D 11/00  
C22C 1/00

【発明者】  
【住所又は居所】 大阪府三島郡島本町江川2丁目15番17号 株式会社NEOM  
AX 山崎製作所内  
【氏名】 金清 裕和

【発明者】  
【住所又は居所】 大阪府三島郡島本町江川2丁目15番17号 株式会社NEOM  
AX 山崎製作所内  
【氏名】 三次 敏夫

【特許出願人】  
【識別番号】 000183417  
【氏名又は名称】 株式会社NEOMAX

【代理人】  
【識別番号】 100101683  
【弁理士】  
【氏名又は名称】 奥田 誠司

【手数料の表示】  
【予納台帳番号】 082969  
【納付金額】 16,000円

【提出物件の目録】  
【物件名】 特許請求の範囲 1  
【物件名】 明細書 1  
【物件名】 図面 1  
【物件名】 要約書 1  
【包括委任状番号】 9908800

【書類名】特許請求の範囲

【請求項1】

組成式  $T_{100-x-y-z-n}Q_xR_yTi_zM_n$  (TはFe、または、Feの一部がCoおよびNiからなる群から選択された1種以上の元素で置換された遷移金属元素、QはBおよびCからなる群から選択された少なくとも1種の元素、RはLaおよびCeを実質的に含まない1種以上の希土類元素、Mは、Al、Si、V、Cr、Mn、Cu、Zn、Ga、Zr、Nb、Mo、Ag、Hf、Ta、W、Pt、Au、およびPbからなる群から選択された1種以上の金属元素)で表現され、組成比率x、y、zおよびmが、それぞれ、

$$7 \leq x \leq 10 \text{ 原子\%、}$$

$$7 \leq y \leq 10 \text{ 原子\%、}$$

$$0.1 \leq z \leq 5 \text{ 原子\%、}$$

$$0 \leq n \leq 10 \text{ 原子\%}$$

を満足する組成を有している合金の溶湯を用意する工程と、

前記溶湯を冷却して凝固させ、平均厚さ50  $\mu\text{m}$ 以上300  $\mu\text{m}$ 以下の急冷凝固合金を形成する急冷工程と、

を含む鉄基希土類系ナノコンポジット磁石の製造方法であって、

前記急冷工程において、前記急冷凝固合金の厚さの標準偏差 $\sigma$ を5  $\mu\text{m}$ 以下にする、鉄基希土類系ナノコンポジット磁石の製造方法。

【請求項2】

組成式  $T_{100-x-y-z-n}Q_xR_yTi_zM_n$  (TはFe、または、Feの一部がCoおよびNiからなる群から選択された1種以上の元素で置換された遷移金属元素、QはBおよびCからなる群から選択された少なくとも1種の元素、RはLaおよびCeを実質的に含まない1種以上の希土類元素、Mは、Al、Si、V、Cr、Mn、Cu、Zn、Ga、Zr、Nb、Mo、Ag、Hf、Ta、W、Pt、Au、およびPbからなる群から選択された1種以上の金属元素)で表現され、組成比率x、y、zおよびmが、それぞれ、

$$7 \leq x \leq 10 \text{ 原子\%、}$$

$$7 \leq y \leq 10 \text{ 原子\%、}$$

$$0.1 \leq z \leq 5 \text{ 原子\%、}$$

$$0 \leq n \leq 10 \text{ 原子\%}$$

を満足する組成を有し、

保磁力が400 kA/m以上、残留磁束密度0.9 T以上の磁気特性を有する鉄基希土類ナノコンポジット磁石。

【請求項3】

組成式  $T_{100-x-y-z-n}Q_xR_yTi_zM_n$  (TはFe、または、Feの一部がCoおよびNiからなる群から選択された1種以上の元素で置換された遷移金属元素、QはBおよびCからなる群から選択された少なくとも1種の元素、RはLaおよびCeを実質的に含まない1種以上の希土類元素、Mは、Al、Si、V、Cr、Mn、Cu、Zn、Ga、Zr、Nb、Mo、Ag、Hf、Ta、W、Pt、Au、およびPbからなる群から選択された1種以上の金属元素)で表現され、組成比率x、y、zおよびmが、それぞれ、

$$7 \leq x \leq 10 \text{ 原子\%、}$$

$$7 \leq y \leq 10 \text{ 原子\%、}$$

$$0.1 \leq z \leq 5 \text{ 原子\%、}$$

$$0 \leq n \leq 10 \text{ 原子\%}$$

を満足する組成を有し、

平均厚さが50  $\mu\text{m}$ 以上300  $\mu\text{m}$ 以下、

厚さの標準偏差 $\sigma$ が5  $\mu\text{m}$ 以下である、鉄基希土類系ナノコンポジット磁石用急冷凝固合金。

【請求項4】

結晶化層を少なくとも自由冷却側表面に有している、請求項3に記載の鉄基希土類系ナノコンポジット磁石用急冷凝固合金。

【請求項 5】

請求項 3 または 4 に記載の鉄基希土類系ナノコンポジット磁石用急凝固合金を用意する工程と、

前記急凝固合金を粉砕して、磁石粉末を作製する工程と、  
を包含する、鉄基希土類系ナノコンポジット磁石粉末の製造方法。

【書類名】明細書

【発明の名称】鉄基希土類系ナノコンポジット磁石の製造方法

【技術分野】

【0001】

本発明は、鉄基希土類系ナノコンポジット磁石の製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

現在、 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 相などの硬磁性相（以下、「2-14-1相」と称する場合がある。）と、鉄基硼化物や $\alpha\text{-Fe}$ などの軟磁性相とが磁氣的に結合した組織構造を有するナノコンポジット型永久磁石が開発されている。「2-14-1相」におけるNdは、他の希土類元素に置換されていても良く、また、Feの一部はCoおよび／またはNiによって置換されていても良い。更には、2-14-1相のBの一部はC（炭素）によって置換されていても良い。

【0003】

本出願人は、特定組成を有する合金にTiを添加することにより、その合金溶湯の冷却過程で $\alpha\text{-Fe}$ 相の析出・成長を抑制し、2-14-1相の結晶成長を優先的に進行させることを見出した。そして、本出願人は、添加したTiの効果として微細な鉄基硼化物相や $\alpha\text{-Fe}$ 相中に2-14-1相が均一に分散した組織を有するナノコンポジット磁石の構成と製造方法の特許文献1に開示している。

【0004】

特許文献1に記載のTi含有ナノコンポジット磁石は、軟磁性相として鉄基硼化物を主体とするため、その保磁力は約500～1000kA/mと非常に高いが、残留磁束密度は高くても0.9T程度である。

【0005】

昨今、小型モータ、センサといった電子工業製品の分野において、特許文献1記載の磁石よりも残留磁束密度の高い磁石が要求されている。残留磁束密度を上げるには、2-14-1相やFe-B相より飽和残留磁束密度の高い $\alpha\text{-Fe}$ 相の存在比率を大きくすることが考えられる。

【0006】

特許文献2や特許文献3は、 $\alpha\text{-Fe}$ 主体の希土類系ナノコンポジット磁石を開示している。このようなタイプのナノコンポジット磁石によれば、0.9T以上の高い残留磁束密度が期待できる。

【特許文献1】特許3264664号公報

【特許文献2】特開平8-162312号公報

【特許文献3】特開平10-53844号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

特許文献2および特許文献3に記載されている従来の $\alpha\text{-Fe}$ 系ナノコンポジット磁石では、その保磁力が400kA/m以下と低いため、実用に供することができないという問題がある。

【0008】

本発明は、上記課題を解決するためになされたものであり、その目的とするところは、保磁力400kA/m以上、残留磁束密度0.9T以上の磁気特性を有する鉄基希土類系ナノコンポジット磁石を提供することにある。

【0009】

本発明の他の目的は、上記鉄基希土類系ナノコンポジット磁石のための急冷凝固合金や、上記鉄基希土類系ナノコンポジット磁石の粉末を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0010】

本発明の鉄基希土類系ナノコンポジット磁石の製造方法は、組成式 $T_{100-x-y-z-n}Q_xR_yTi_zM_n$ （ $T$ は $Fe$ 、または、 $Fe$ の一部が $Co$ および $Ni$ からなる群から選択された1種以上の元素で置換された遷移金属元素、 $Q$ は $B$ および $C$ からなる群から選択された少なくとも1種の元素、 $R$ は $La$ および $Ce$ を実質的に含まない1種以上の希土類元素、 $M$ は、 $Al$ 、 $Si$ 、 $V$ 、 $Cr$ 、 $Mn$ 、 $Cu$ 、 $Zn$ 、 $Ga$ 、 $Zr$ 、 $Nb$ 、 $Mo$ 、 $Ag$ 、 $Hf$ 、 $Ta$ 、 $W$ 、 $Pt$ 、 $Au$ 、および $Pb$ からなる群から選択された1種以上の金属元素）で表現され、組成比率 $x$ 、 $y$ 、 $z$ および $m$ が、それぞれ、 $7 \leq x \leq 10$ 原子%、 $7 \leq y \leq 10$ 原子%、 $0.1 \leq z \leq 5$ 原子%、 $0 \leq n \leq 10$ 原子%を満足する組成を有している合金の溶湯を用意する工程と、前記溶湯を冷却して凝固させ、平均厚さ $50 \mu m$ 以上、 $300 \mu m$ 以下の急凝固合金を形成する急冷工程とを含む鉄基希土類系ナノコンポジット磁石の製造方法であって、前記急冷工程において、前記急凝固合金の厚さの標準偏差 $\sigma$ を $5 \mu m$ 以下にする。

#### 【0011】

本発明の鉄基希土類系ナノコンポジット磁石は、組成式 $T_{100-x-y-z-n}Q_xR_yTi_zM_n$ （ $T$ は $Fe$ 、または、 $Fe$ の一部が $Co$ および $Ni$ からなる群から選択された1種以上の元素で置換された遷移金属元素、 $Q$ は $B$ および $C$ からなる群から選択された少なくとも1種の元素、 $R$ は $La$ および $Ce$ を実質的に含まない1種以上の希土類元素、 $M$ は、 $Al$ 、 $Si$ 、 $V$ 、 $Cr$ 、 $Mn$ 、 $Cu$ 、 $Zn$ 、 $Ga$ 、 $Zr$ 、 $Nb$ 、 $Mo$ 、 $Ag$ 、 $Hf$ 、 $Ta$ 、 $W$ 、 $Pt$ 、 $Au$ 、および $Pb$ からなる群から選択された1種以上の金属元素）で表現され、組成比率 $x$ 、 $y$ 、 $z$ および $m$ が、それぞれ、 $7 \leq x \leq 10$ 原子%、 $7 \leq y \leq 10$ 原子%、 $0.1 \leq z \leq 5$ 原子%、 $0 \leq n \leq 10$ 原子%を満足する組成を有し、保磁力が $400 kA/m$ 以上、残留磁束密度 $0.9 T$ 以上の磁気特性を有する。

#### 【0012】

本発明の鉄基希土類系ナノコンポジット磁石用急凝固合金は、組成式 $T_{100-x-y-z-n}Q_xR_yTi_zM_n$ （ $T$ は $Fe$ 、または、 $Fe$ の一部が $Co$ および $Ni$ からなる群から選択された1種以上の元素で置換された遷移金属元素、 $Q$ は $B$ および $C$ からなる群から選択された少なくとも1種の元素、 $R$ は $La$ および $Ce$ を実質的に含まない1種以上の希土類元素、 $M$ は、 $Al$ 、 $Si$ 、 $V$ 、 $Cr$ 、 $Mn$ 、 $Cu$ 、 $Zn$ 、 $Ga$ 、 $Zr$ 、 $Nb$ 、 $Mo$ 、 $Ag$ 、 $Hf$ 、 $Ta$ 、 $W$ 、 $Pt$ 、 $Au$ 、および $Pb$ からなる群から選択された1種以上の金属元素）で表現され、組成比率 $x$ 、 $y$ 、 $z$ および $m$ が、それぞれ、 $7 \leq x \leq 10$ 原子%、 $7 \leq y \leq 10$ 原子%、 $0.1 \leq z \leq 5$ 原子%、 $0 \leq n \leq 10$ 原子%を満足する組成を有し、平均厚さが $50 \mu m$ 以上 $300 \mu m$ 以下、厚さの標準偏差 $\sigma$ が $5 \mu m$ 以下である。

#### 【0013】

好ましい実施形態において、結晶化層を少なくとも自由冷却側表面に有している。

#### 【0014】

本発明による鉄基希土類系ナノコンポジット磁石粉末の製造方法は、上記鉄基希土類系ナノコンポジット磁石用急凝固合金を用意する工程と、前記急凝固合金を粉砕して、磁石粉末を作製する工程とを包含する。

#### 【発明の効果】

#### 【0015】

本発明によれば、合金溶湯の急冷条件を制御し、急冷合金薄帯の厚さが均一になるように急冷を行なうことにより、 $\alpha-Fe$ の粗大化を抑制しながら、その含有量を増加させることができるため、保磁力が $400 kA/m$ 以上、残留磁束密度 $0.9 T$ 以上の磁気特性を有する鉄基希土類系ナノコンポジット磁石を提供することができる。

#### 【発明を実施するための最良の形態】

#### 【0016】

前述のように、特許文献1に記載されている $Ti$ 含有ナノコンポジット磁石では、 $Ti$ の添加により、冷却過程で $\alpha-Fe$ 相の析出・成長を抑制し、 $2-14-1$ 相の結晶成長を優先的に進行させることにより、微細な鉄基珪化物相や $\alpha-Fe$ 相中に $2-14-1$ 相が均一に分散した組織を有している。このナノコンポジット磁石において、残留磁束密度

を高めるには、残留磁束密度が相対的に高い $\alpha$ -Fe相の存在比率を大きくすればよいが、そのためには、硼素(B)の濃度を低くすることが考えられる。特許文献1に記載のナノコンポジット磁石におけるB濃度は、10原子%を超える組成を有しているが、このB濃度を10原子%以下に低減すると、鉄基硼化物の生成量が減少し、代わりに $\alpha$ -Feの生成量が増加することが予想される。

#### 【0017】

しかしながら、本発明者の検討によると、B濃度を単純に低減しただけでは、残留磁束密度が低く、必要な磁石特性を有するナノコンポジット磁石が得られないことがわかった。このため、合金溶湯の急冷条件を鋭意検討したところ、急冷合金薄帯の厚さが均一になるように急冷した場合に、Ti添加による効果が適切に発現し、B濃度の低い組成で高い残留磁束密度を有するナノコンポジット磁石を得ることが可能になった。

#### 【0018】

本発明者の検討によると、B濃度の10原子%以下の組成領域では、Ti含有ナノコンポジット磁石において、急冷合金の微細金属組織をより均一化することが特に重要であることがわかった。すなわち、微細金属組織の均一化により、2-14-1相の存在比率を低下させることなく、B濃度の高い従来のTi含有ナノコンポジット磁石よりも $\alpha$ -Fe相の存在比率を増やすことができるため、保磁力を低下させることなく、残留磁束密度を高くできることがわかった。

#### 【0019】

なお、B濃度が10原子%以下になると、合金溶湯のアモルファス生成能が低下するため、従来、合金溶湯の冷却速度を高めない限り、アモルファスまたは均一微細な金属組織を有する急冷合金を製造することはできないと考えられていた。これに対し、本発明では、Ti添加の効果により、急冷直後において、少なくとも一部に2-14-1相を含む微細結晶相が存在する急冷凝固合金を形成する点に第1の特徴を有する。更に、急冷凝固合金の厚さの標準偏差 $\sigma$ を5 $\mu$ m以下にし、厚さの変動の少ない急冷合金を得ることにより、2-14-1相とアモルファス相が均一に混在する微細金属組織が得られる点に第2の特徴を有している。こうして得た急冷凝固合金に対しては、その後に熱処理を行なうことにより、急冷凝固合金中のアモルファス相を結晶化し、最終的に高い磁気特性を有するナノコンポジット磁石を得ることができる。

#### 【0020】

急冷直後における急冷凝固合金の厚さの標準偏差 $\sigma$ を5 $\mu$ m以下にするためには、マルチスピニング法や特開2004-122230号公報に記載の管状孔を有するタンディッシュを用いるノズル急冷法を好適に用いることができる。これらの急冷法を実行する際、冷却ロールとして表面が平滑なものを使用し、またロールへの雰囲気ガスの巻き込みを抑制するため、減圧雰囲気で急冷工程を行なうことが好ましい。

#### 【0021】

以下、本発明による鉄基希土類系ナノコンポジット磁石を製造する方法の好ましい実施形態を説明する。

#### 【0022】

まず、図1を参照しながら、本実施形態で使用する急冷装置の構成を説明する。

#### 【0023】

##### 〔急冷装置〕

本実施形態では、例えば、図1に示す急冷装置を用いて原料合金を製造する。酸化しやすい希土類元素RやFeを含む原料合金の酸化を防ぐため、不活性ガス雰囲気中で合金製造工程を実行する。不活性ガスとしては、ヘリウムまたはアルゴン等の希ガスや窒素を用いることができる。なお、窒素は希土類元素Rと比較的に反応しやすいため、ヘリウムまたはアルゴンなどの希ガスを用いることが好ましい。

#### 【0024】

図1の装置は、真空または不活性ガス雰囲気を保持し、その圧力を調整することが可能な原料合金の溶解室1および急冷室2を備えている。図1(a)は全体構成図であり、図



1 (b) は、一部の拡大図である。

#### 【0025】

図1(a)に示されるように、溶解室1は、所望の磁石合金組成になるように配合された原料20を高温にて溶解する溶解炉3と、底部に出湯ノズル5を有する貯湯容器4と、大気の進入を抑制しつつ配合原料を溶解炉3内に供給するための配合原料供給装置8とを備えている。貯湯容器4は原料合金の溶湯21を貯え、その出湯温度を所定のレベルに維持できる加熱装置(不図示)を有している。

#### 【0026】

急冷室2は、出湯ノズル5から出た溶湯21を急冷凝固するための回転冷却ロール7を備えている。

#### 【0027】

この装置においては、溶解室1および急冷室2内の雰囲気およびその圧力が所定の範囲に制御される。そのために、雰囲気ガス供給口1b、2b、および8bとガス排気口1a、2a、および8aとが装置の適切な箇所に設けられている。特にガス排気口2aは、急冷室2内の絶対圧を30kPa～常圧(大気圧)の範囲内に制御するため、ポンプに接続されている。

#### 【0028】

溶解炉3は傾動可能であり、ロート6を介して溶湯21を貯湯容器4内に適宜注ぎ込む。溶湯21は貯湯容器4内において不図示の加熱装置によって加熱される。

#### 【0029】

貯湯容器4の出湯ノズル5は、溶解室1と急冷室2との隔壁に配置され、貯湯容器4内の溶湯21を下方に位置する冷却ロール7の表面に流下させる。出湯ノズル5のオリフィス径は、例えば0.5～2.0mmである。溶湯21の粘性が大きい場合、溶湯21は出湯ノズル5内を流れにくくなるが、本実施形態では急冷室2を溶解室1よりも低い圧力状態に保持するため、溶解室1と急冷室2との間に圧力差が形成され、溶湯21の出湯がスムーズに実行される。

#### 【0030】

冷却ロール7は、熱伝導度の点からAl合金、銅合金、炭素鋼、真鍮、W、Mo、青銅から形成され得る。ただし、機械的強度および経済性の観点から、Cu、Fe、またはCuやFeを含む合金から形成することが好ましい。CuやFe以外の材料で冷却ロールを作製すると、急冷合金の冷却ロールに対する剥離性が悪くなるため、急冷合金がロールに巻き付くおそれがあり好ましくない。冷却ロール7の直径は例えば300～500mmである。冷却ロール7内に設けた水冷装置の水冷能力は、単位時間あたりの凝固潜熱と出湯量とに応じて算出し、調節される。

#### 【0031】

図1に示す装置によれば、例えば合計10kgの原料合金を10～20分間で急冷凝固させることができる。こうして形成した急冷合金は、例えば、厚さ：10～300μm、幅：2mm～3mmの合金薄帯(合金リボン)22となる。

#### 【0032】

##### 【急冷方法】

まず、以下の組成式で表現される原料合金の溶湯21を作製し、図1の溶解室1の貯湯容器4に貯える。

#### 【0033】

合金組成：組成式 $T_{100-x-y-z-n}Q_xR_yTi_zM_n$ で表現され、組成比率x、y、zおよびmが、それぞれ、 $7 \leq x \leq 10$ 原子%、 $7 \leq y \leq 10$ 原子%、 $0.1 \leq z \leq 5$ 原子%、 $0 \leq n \leq 10$ 原子%を満足する。なお、TはFe、または、Feの一部がCoおよびNiからなる群から選択された1種以上の元素で置換された遷移金属元素、QはBおよびCからなる群から選択された少なくとも1種の元素、RはLaおよびCeを実質的に含まない1種以上の希土類元素、Mは、Al、Si、V、Cr、Mn、Cu、Zn、Ga、Zr、Nb、Mo、Ag、Hf、Ta、W、Pt、Au、およびPbからなる群から選択された

1 種以上の金属元素である。

#### 【0034】

次に、この溶湯 21 は出湯ノズル 5 から減圧 Ar 雰囲気中の冷却ロール 7 上に出湯され、冷却ロール 7 との接触によって急冷され、凝固する。急凝固方法としては、冷却速度を高精度に制御できる方法を用いる必要がある。

#### 【0035】

本実施形態の場合、溶湯 21 の冷却凝固に際して、冷却速度を  $1 \times 10^2 \sim 1 \times 10^8$  °C/秒とすることが好ましく、 $1 \times 10^4 \sim 1 \times 10^6$  °C/秒とすることが更に好ましい。

#### 【0036】

合金の溶湯 21 が冷却ロール 7 によって冷却される時間は、回転する冷却ロール 7 の外周表面に合金が接触してから離れるまでの時間に相当し、その間に、合金の温度は低下し、過冷却液体状態になる。その後、過冷却状態の合金は冷却ロール 7 から離れ、不活性雰囲気中を飛行する。合金は薄帯状で飛行している間に雰囲気ガスに熱を奪われる結果、その温度は更に低下する。本発明では、雰囲気ガスの圧力を 30 kPa から常圧程度までの範囲内に設定しているため、雰囲気ガスによる抜熱効果が強まり、合金中に  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  型化合物を均一微細に析出・成長させることができる。なお、適切な量の Ti を原料合金中に添加していない場合には、上述したような冷却過程を経た急冷合金中には、 $\alpha\text{-Fe}$  が優先的に析出・成長するため、最終的に得られる磁石中の  $\alpha\text{-Fe}$  が粗大化してしまうため、磁石特性が劣化してしまうことになる。

#### 【0037】

本実施形態では、ロール表面速度を 10 m/秒以上 30 m/秒以下の範囲内に調節し、かつ、雰囲気ガスによる二次冷却効果を高めるために雰囲気ガス圧力を 30 kPa 以上にするによって、平均粒径 80 nm 以下の微細な  $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  型化合物相を 20 体積%以上含む急冷合金を作製している。このような結晶層は、急凝固合金薄帯の自由冷却面側に略均一に形成され、結晶化した層を形成する。また、急凝固合金薄帯の冷却ロール側における極表面層にも薄い結晶化層が形成され得る。これらの結晶化層に挟まれた中間領域は、アモルファスまたはアモルファスに近い状態にある。

#### 【0038】

##### 【熱処理】

本実施形態では、熱処理をアルゴン雰囲気中で実行する。好ましくは、昇温速度を 5 °C/秒  $\sim$  20 °C/秒として、550 °C 以上 850 °C 以下の温度で 30 秒以上 20 分以下の時間保持した後、室温まで冷却する。この熱処理によって、アモルファス相中に準安定相の微細結晶が析出・成長し、ナノコンポジット組織構造が形成される。本発明によれば、熱処理の開始時点で既に微細な  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  型結晶相が全体の 20 体積%以上存在しているため、 $\alpha\text{-Fe}$  相や他の結晶相の粗大化が抑制され、 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  型結晶相以外の各構成相（軟磁性相）が均一に微細化される。熱処理後に得られるナノコンポジット磁石は、 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  型結晶相の粒界に主として  $\alpha\text{-Fe}$  が存在する組織構造を有している。 $\alpha\text{-Fe}$  の存在比率は、全体の 5 体積%以上であると考えられ、磁石全体の残留磁束密度が向上する。

#### 【0039】

なお、熱処理温度が 550 °C を下回ると、熱処理後もアモルファス相が多く残存し、急冷条件によっては、保磁力が十分なレベルに達しない場合がある。また、熱処理温度が 850 °C を超えると、各構成相の粒成長が著しく、残留磁束密度  $B_r$  が低下し、減磁曲線の角形性が劣化する。このため、熱処理温度は 550 °C 以上 850 °C 以下が好ましいが、より好ましい熱処理温度の範囲は 570 °C 以上 820 °C 以下である。

#### 【0040】

熱処理雰囲気は、合金の酸化を防止するため、不活性ガス雰囲気が好ましい。0.1 kPa 以下の真空中で熱処理を行っても良い。

#### 【0041】

熱処理前の急冷合金中には、 $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  型化合物相およびアモルファス相以外に、F

$\text{Fe}_3\text{B}$ 相、 $\text{Fe}_{23}\text{B}_6$ 、および $\text{R}_2\text{Fe}_{23}\text{B}_3$ 相等の準安定相が含まれていても良い。その場合、熱処理によって、 $\text{R}_2\text{Fe}_{23}\text{B}_3$ 相は消失し、 $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 相の飽和磁化と同等、または、それよりも高い飽和磁化を示す鉄基硼化物（例えば $\text{Fe}_{23}\text{B}_6$ ）や $\alpha\text{-Fe}$ を結晶成長させることができる。

#### 【0042】

熱処理後における $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 型化合物相の平均結晶粒径は、単軸結晶粒径である30nm以下となる必要があり、20nm以上150nm以下であることが好ましく、20nm以上100nm以下であることが更に好ましい。これに対し、硼化物相や $\alpha\text{-Fe}$ 相の平均結晶粒径が50nmを超えると、各構成相間に働く交換相互作用が弱まり、減磁曲線の角形性が劣化するため、 $(\text{BH})_{\text{max}}$ が低下してしまう。これらの平均結晶粒径が1nmを下回ると、高い保磁力を得られなくなる。以上のことから、硼化物相や $\alpha\text{-Fe}$ 相などの軟磁性相の平均結晶粒径は1nm以上50nm以下であることが好ましく、30nm以下であることが更に好ましい。

#### 【0043】

なお、熱処理前に急冷合金の薄帯を粗く切断または粉碎しておいてもよい。

#### 【0044】

熱処理後、得られた磁石を微粉砕し、磁石粉末（磁粉）を作製すれば、その磁粉から公知の工程によって種々のボンド磁石を製造することができる。ボンド磁石を作製する場合、鉄基希土類合金磁粉はエポキシ樹脂やナイロン樹脂と混合され、所望の形状に成形される。このとき、ナノコンポジット磁粉に他の種類の磁粉、例えば $\text{Sm-Fe-N}$ 系磁粉やハードフェライト磁粉を混合してもよい。

#### 【0045】

##### 【組成の限定理由】

前述のように、本発明による鉄基希土類ナノコンポジット磁石の組成は、 $\text{T}_{100-x-y-z-n}\text{Q}_x\text{R}_y\text{Ti}_z\text{M}_n$ の式で表させる。ここで、TはFeまたは、CoおよびNiからなる群から選択された1種以上の元素とFeとを含む遷移金属元素、QはBおよびCからなる群から選択された少なくとも1種の元素、RはLaおよびCeを実質的に含まない1種以上の希土類元素、Mは、Al、Si、V、Cr、Mn、Cu、Zn、Ga、Zr、Nb、Mo、Ag、Hf、Ta、W、Pt、Au、およびPbからなる群から選択された1種以上の金属元素である。また、組成比率x、y、zおよびmは、それぞれ、 $7 \leq x \leq 10$ 原子%、 $7 \leq y \leq 10$ 原子%（好ましくは $8 \leq y \leq 10$ 原子%）、 $0.1 \leq z \leq 5$ 原子%（好ましくは $0.5 \leq z \leq 4$ 原子%）、 $0 \leq n \leq 10$ 原子%の関係を満足している。

#### 【0046】

Qは、その全量がB（硼素）から構成されるか、または、BおよびC（炭素）の組み合わせから構成される。Qの総量に対するCの原子比率割合は0.5以下であることが好ましい。

#### 【0047】

Qの組成比率xが7原子%未満になると、アモルファス生成能が大きく低下する為、均一な微細金属組織とならず、0.9T以上の残留磁束密度Brが得られない。一方、Qの組成比率xが10原子%を超えると、構成相中で最も高い飽和磁化を有する $\alpha\text{-Fe}$ の存在比率が減少し、その代わりにソフト磁性相として $\text{Fe}_3\text{B}$ 、 $\text{Fe}_{3.5}\text{B}$ 、 $\text{Fe}_{23}\text{B}_6$ が析出し、0.9T以上の残留磁束密度Brが得られなくなる。このため、Qの組成比率xは7原子%以上10原子%以下となるように設定することが好ましい。より好ましい組成比率xの範囲は7.5原子%以上9.5原子%以下であり、更に好ましい組成比率xの範囲は7.5原子%以上9.0原子%以下である。なお、Bの一部（原子比率で50%まで）を炭素（C）で置換しても磁気特性および金属組織に影響を与えないため許容される。

#### 【0048】

Rは、希土類元素（Yを含む）の群から選択された1種以上の元素である。LaまたはCeが存在すると、保磁力および角形性が劣化するため、LaおよびCeを実質的に含まないことが好ましい。ただし、微量のLaやCe（0.5原子%以下）が不可避免的に混入

する不純物として存在する場合は、磁気特性上、問題ない。したがって、0.5原子%以下のLaやCeを含有する場合は、LaやCeを実質的に含まないといえる。

#### 【0049】

Rは、より具体的には、PrまたはNdを必須元素として含むことが好ましく、その必須元素の一部をDyおよび／またはTbで置換してもよい。Rの組成比率yが全体の7原子%未満になると、保磁力の発現に必要な $R_2Fe_{14}B$ 型結晶構造を有する化合物相が十分に析出せず、400kA/m以上の保磁力 $H_{cJ}$ を得ることができなくなる。また、Rの組成比率yが10原子%を超えると、強磁性を有する鉄基硼化物や $\alpha-Fe$ の存在量が低下する。故に、希土類元素Rの組成比率yは7原子%以上10原子%以下の範囲、例えば、8原子%以上9.8原子%以下に調節することが好ましい。より好ましいRの範囲は8.5原子%以上9.8原子%以下であり、最も好ましいRの範囲は9.0原子%以上9.7原子%以下である。

#### 【0050】

Tiは、前述した効果を得るためには必須の元素であり、保磁力 $H_{cJ}$ および残留磁束密度 $B_r$ の向上および減磁曲線の角形性の改善に寄与し、最大エネルギー積 $(BH)_{max}$ を向上させる。

#### 【0051】

Tiの組成比率zが全体の0.1原子%未満になると、Ti添加の効果が十分に発現しない。一方、Tiの組成比率zが5原子%を超えると、結晶化熱処理後も残存するアモルファス相の体積比率が増すため、残留磁束密度 $B_r$ の低下を招来しやすい。以上のことから、Tiの組成比率zは0.1原子%以上5原子%以下の範囲とすることが好ましい。より好ましいzの範囲の下限は0.5原子%であり、更に好ましいzの範囲の下限は1原子%である。また、より好ましいzの範囲の上限は4原子%である。

#### 【0052】

主としてFeから構成される遷移金属Tは、上述の元素の含有残余を占めるが、Feの一部をCoおよびNiの一種または二種の遷移金属元素で置換しても所望の硬磁気特性を得ることができる。Feに対するCoやNiの置換量が50%を超えると、0.5T以上の高い残留磁束密度 $B_r$ が得られない。このため、置換量は0%以上50%以下の範囲に限定することが好ましい。なお、Feの一部をCoで置換することによって、減磁曲線の角形性が向上するとともに、 $R_2Fe_{14}B$ 相のキュリー温度が上昇するため、耐熱性が向上する。また、Coを添加することにより、合金溶湯の急冷時において合金溶湯の粘性が低下するため、安定した液体急冷が維持できるという効果も得られる。CoによるFe置換量の好ましい範囲は0.5%以上15%以下である。

#### 【0053】

Al、Si、V、Cr、Mn、Cu、Zn、Ga、Zr、Nb、Mo、Ag、Hf、Ta、W、Pt、Au、Pbの1種または2種以上の添加元素Mを加えてもよい。このような元素の添加により、磁気特性が向上する他、最適熱処理温度域を拡大する効果が得られる。ただし、Mの添加量が10原子%を超えると磁化の低下を招くため、Mの組成比率nは0原子%以上10原子%以下の範囲に限定される。Mの組成比率nの好ましい範囲は、0.1原子%以上5原子%以下である。

#### 【実施例】

##### 【0054】

##### （実施例1）

以下の表1に示す組成を有する試料（No. 1～No. 9）の各々について、Nd、B、C、Ti、Co、Zr、V、NbおよびFeの各材料を用いて総量が30グラム）となるように秤量し、底部に0.8mmφのオリフィスを有する透明石英製のノズル内に入れた。

##### 【0055】

その後、Ar雰囲気中で高周波加熱によりノズル内の原料を溶解し、得られた合金溶湯の温度が1400℃に到達した後、ノズル内を30kPaのアルゴンガスで加圧し、ノズ

ル底部のオリフィスより合金溶湯を冷却ロールの表面に噴出させた。

#### 【0056】

冷却ロールは、その外周面の温度が室温程度に維持されるように内部が冷却されながら高速で回転する。このため、オリフィスから噴出した合金溶湯はロール周面に接触して熱を奪われつつ、周速度方向に飛ばされることになる。冷却ロールの周速度  $V_s$  は表1に示すとおりである。

#### 【0057】

こうして、表1に示される平均厚さおよび厚みの標準偏差  $\sigma$  を有する急冷合金薄帯（幅  $0.9 \sim 1.1 \text{ mm}$ ）を作製した。得られた急冷合金は、粉末XRD（粉末X線回折装置）による調査の結果、アモルファスと、 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  相および  $\alpha\text{-Fe}$  と推測される結晶相とが混在した急冷合金組織を有していることを確認した。

#### 【0058】

次いで、得られた合金薄帯を長さ  $20 \text{ mm}$  程度に切断した後、Ar 雰囲気中、表1に示す温度で  $10$  分間保持する結晶化熱処理を施した。

#### 【0059】

熱処理後の急冷合金薄帯の結晶相を粉末XRDで調査したところ、試料No.  $1 \sim 9$  は、 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  相と  $\alpha\text{-Fe}$  相（一部の試料には  $\text{Fe}_3\text{B}$ 、 $\text{Fe}_{23}\text{B}_6$  といった  $\text{Fe-B}$  相も見られた）からなる金属組織であった。また、透過型電子顕微鏡を用いて微細金属組織を調査したところ、平均結晶粒径  $20 \text{ nm} \sim 100 \text{ nm}$  の  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  相と、各  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  結晶粒粒界域（厚み：数  $\text{nm} \sim 20 \text{ nm}$ ）に  $\alpha\text{-Fe}$  相が混在するナノコンポジット磁石構造であることを確認した。表2に、振動式磁力計を用いて測定した室温での結晶化熱処理後の急冷合金薄帯の磁気特性を示す。

#### 【0060】

##### （比較例1）

表1のNo.  $10 \sim 12$  の合金組成になるようNd、B、C、TiおよびFeの各元素を配合した原料  $30 \text{ g}$  を、底部に  $1.2 \text{ mm}$   $\phi$  のオリフィスを有する透明石英製のノズル内に入れた。その後、Ar 雰囲気中で高周波加熱によりノズル内の原料を溶解し、得られた合金溶湯の温度が  $1400^\circ\text{C}$  に到達した後、ノズル内を  $30 \text{ kPa}$  で加圧した。こうして、ノズル底部のオリフィスより、合金溶湯を回転ロール表面に噴射し、合金溶湯を急冷した。こうして、幅  $1.2 \sim 2.0 \text{ mm}$  で表1に示される平均厚み、および厚みの標準偏差を有する急冷合金薄帯を作製した。

#### 【0061】

得られた急冷合金は粉末XRDによる調査の結果、アモルファスと、 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  相および  $\alpha\text{-Fe}$  と推測される結晶相とが混在した急冷合金組織を有していることを確認した。

#### 【0062】

次いで、得られた合金薄帯を長さ  $20 \text{ mm}$  程度に切断した後、Ar 雰囲気中、表1に示す温度で  $10$  分間保持する結晶化熱処理を施した。

#### 【0063】

【表 1】

		合金組成 (原子%)	ロール表面 速度 (m/sec)	合金厚 ( $\mu\text{m}$ )	$\sigma$ ( $\mu\text{m}$ )	熱処理温度 ( $^{\circ}\text{C}$ )
実 施 例	1	$\text{Nd}_{7.5}\text{Fe}_{80.5}\text{B}_9\text{Ti}_3$	16	62	3.4	700
	2	$\text{Nd}_{8.5}\text{Fe}_{83}\text{B}_{7.5}\text{Ti}_1$	18	52	2.4	700
	3	$\text{Nd}_{9.8}\text{Fe}_{80.7}\text{B}_{7.5}\text{Ti}_2$	17	58	2.2	680
	4	$\text{Nd}_{9.5}\text{Fe}_{80}\text{B}_{7.5}\text{Ti}_3$	17	59	2.9	640
	5	$\text{Nd}_9\text{Fe}_{78}\text{Co}_3\text{B}_8\text{Ti}_2$	16	65	3.1	700
	6	$\text{Nd}_{8.5}\text{Fe}_{83}\text{B}_6\text{C}_{1.5}\text{Ti}_1$	16	64	2.9	670
	7	$\text{Nd}_{9.8}\text{Fe}_{74.2}\text{Co}_6\text{B}_7\text{Ti}_{12}\text{Zr}_1$	15	68	3	720
	8	$\text{Nd}_{7.5}\text{Fe}_{79.5}\text{B}_7\text{C}_2\text{Ti}_3\text{Nb}_1$	14	74	4.2	730
	9	$\text{Nd}_9\text{Fe}_{80.5}\text{B}_8\text{Ti}_{12}\text{V}_{0.5}$	15	67	3.5	720
比 較 例	10	$\text{Nd}_{8.5}\text{Fe}_{83}\text{B}_{7.5}\text{Ti}_1$	18	52	7.4	710
	11	$\text{Nd}_{9.8}\text{Fe}_{80.7}\text{B}_{7.5}\text{Ti}_2$	17	58	9.6	700
	12	$\text{Nd}_{9.5}\text{Fe}_{80}\text{B}_{7.5}\text{Ti}_3$	17	59	8.8	680

## 【0064】

熱処理後の急冷合金薄帯の結晶相を粉末XRDで調査したところ、 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 相と $\alpha\text{-Fe}$ 相（一部の試料には $\text{Fe}_3\text{B}$ 、 $\text{Fe}_{23}\text{B}_6$ といった $\text{Fe-B}$ 相も見られた）、からなる金属組織であった。また、透過型電子顕微鏡を用いて微細金属組織を調査したところ、平均結晶粒径 $20\text{nm}\sim 100\text{nm}$ の $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 相と、各 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 結晶粒粒界域（厚み：数 $\text{nm}\sim 20\text{nm}$ ）に $\alpha\text{-Fe}$ 相が混在するナノコンジット磁石構造であることを確認した。振動式磁力計を用いて測定した室温での結晶化熱処理後の急冷合金薄帯の磁気特性を表2に示す。

## 【0065】

【表 2】

		$B_r$ (T)	$H_{cJ}$ (k A/m)	$(BH)_{max}$ (k J/m <sup>3</sup> )
実 施 例	1	0.91	434	115
	2	0.98	457	120
	3	0.95	783	132
	4	0.89	770	126
	5	0.95	740	135
	6	0.97	520	122
	7	0.93	812	143
	8	0.90	652	118
	9	0.93	720	120
比 較 例	10	0.84	320	64
	11	0.81	606	79
	12	0.8	621	85

## 【0066】

表1および表2から明らかなように、本発明の実施例によれば、保磁力が400 kA/m以上でありながら、残留磁束密度が0.9 T以上となる優れた磁気特性が得られるのに対し、比較例では、残留磁束密度が0.9 Tより低い。

## 【産業上の利用可能性】

## 【0067】

本発明によれば、保磁力が400 kA/m以上、残留磁束密度0.9 T以上の磁気特性を有する鉄基希土類ナノコンポジット磁石が提供され、小型モータやセンサのように残留磁束密度の高い磁石が求められる電子機器に好適に利用される。

## 【図面の簡単な説明】

## 【0068】

【図1】急冷装置（メルトスピニング装置）を示す図である。

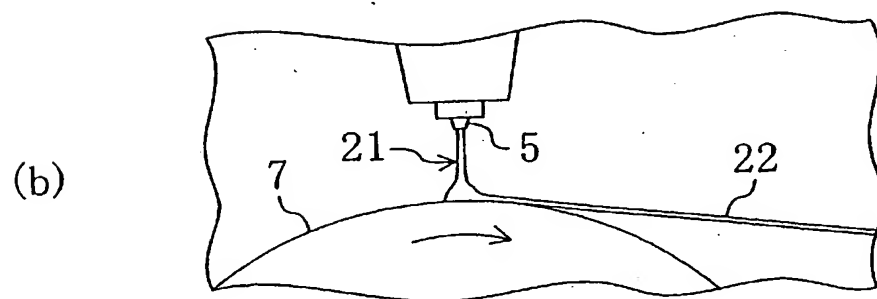
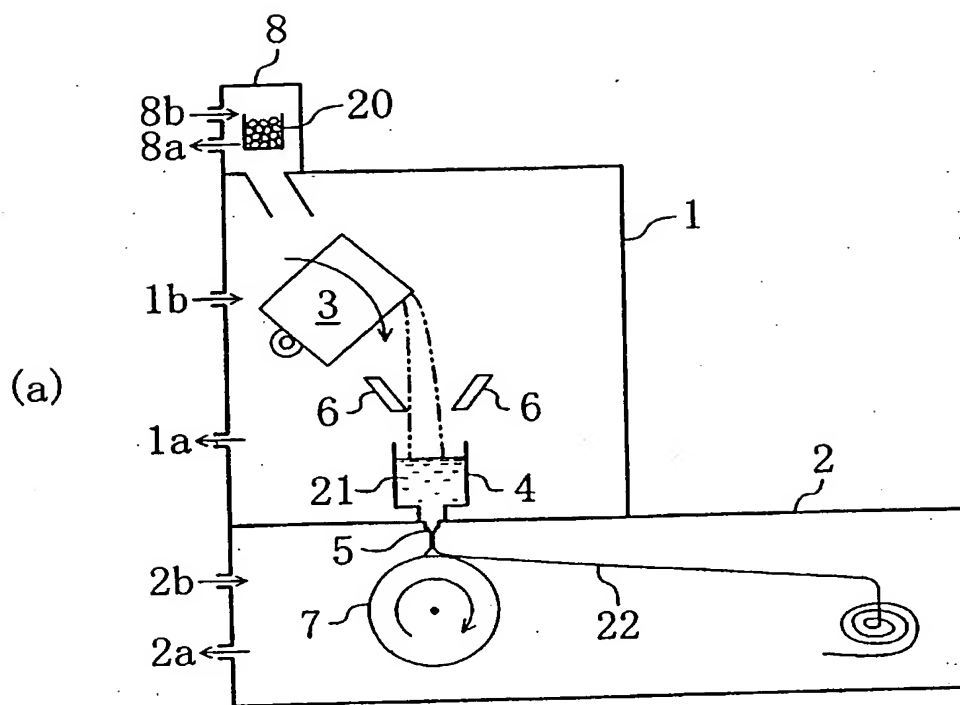
## 【符号の説明】

## 【0069】

- 1 b、2 b、8 b、および9 b 雰囲気ガス供給口
- 1 a、2 a、8 a、および9 a ガス排気口
- 1 溶解室
- 2 急冷室
- 3 溶解炉
- 4 貯湯容器
- 5 出湯ノズル
- 6 ロート
- 7 回転冷却ロール







【書類名】要約書

【要約】

【課題】残留磁束密度の高いナノコンポジット磁石を提供する。

【解決手段】本発明の鉄基希土類系ナノコンポジット磁石の製造方法は、組成式  $T_{100-x-y-z-n}Q_xR_yTi_zM_n$  (TはFe、または、Feの一部がCoおよびNiからなる群から選択された1種以上の元素で置換された遷移金属元素、QはBおよびCからなる群から選択された少なくとも1種の元素、RはLaおよびCeを実質的に含まない1種以上の希土類元素、Mは、Al、Si、V、Cr、Mn、Cu、Zn、Ga、Zr、Nb、Mo、Ag、Hf、Ta、W、Pt、Au、およびPbからなる群から選択された1種以上の金属元素)で表現され、組成比率x、y、zおよびmが、それぞれ、 $7 \leq x \leq 10$  原子%、 $7 \leq y \leq 10$  原子%、 $0.1 \leq z \leq 5$  原子%、 $0 \leq n \leq 10$  原子%を満足する組成を有している合金の溶湯を用意する工程と、溶湯を冷却して凝固させ、平均厚さ50  $\mu m$ 以上、300  $\mu m$ 以下の急冷凝固合金を形成する急冷工程と、を含む。そして、急冷工程において、急冷凝固合金の厚さの標準偏差 $\sigma$ を5  $\mu m$ 以下にする。

【選択図】図1

出願人履歴

000183417

20040401

名称変更

大阪府大阪市中央区北浜4丁目7番19号  
株式会社NEOMAX

From the INTERNATIONAL BUREAU

**PCT**NOTIFICATION CONCERNING  
SUBMISSION OR TRANSMITTAL  
OF PRIORITY DOCUMENT

(PCT Administrative Instructions, Section 411)

Date of mailing (day/month/year) 28 February 2006 (28.02.2006)		<b>IMPORTANT NOTIFICATION</b>  To:  OKUDA, Seiji OKUDA & ASSOCIATES, 10th Floor, Osaka Securities Exchange Bldg., 8-16, Kitahama 1-chome, Chuo-ku, Osaka-shi, Osaka 5410041 JAPON	
Applicant's or agent's file reference A5137SS-PCT			
International application No. PCT/JP2005/022857			
International filing date (day/month/year) 13 December 2005 (13.12.2005)			
International publication date (day/month/year) Not yet published		Priority date (day/month/year) 16 December 2004 (16.12.2004)	
Applicant NEOMAX CO., LTD. et al			

1. By means of this Form, which replaces any previously issued notification concerning submission or transmittal of priority documents, the applicant is hereby notified of the date of receipt by the International Bureau of the priority document(s) relating to all earlier application(s) whose priority is claimed. Unless otherwise indicated by the letters "NR", in the right-hand column or by an asterisk appearing next to a date of receipt, the priority document concerned was submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b).

2. (If applicable) The letters "NR" appearing in the right-hand column denote a priority document which, on the date of mailing of this Form, had not yet been received by the International Bureau under Rule 17.1(a) or (b). Where, under Rule 17.1(a), the priority document must be submitted by the applicant to the receiving Office or the International Bureau, but the applicant fails to submit the priority document within the applicable time limit under that Rule, the attention of the applicant is directed to Rule 17.1(c) which provides that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity, upon entry into the national phase, to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.

3. (If applicable) An asterisk (\*) appearing next to a date of receipt, in the right-hand column, denotes a priority document submitted or transmitted to the International Bureau but not in compliance with Rule 17.1(a) or (b) (the priority document was received after the time limit prescribed in Rule 17.1(a) or the request to prepare and transmit the priority document was submitted to the receiving Office after the applicable time limit under Rule 17.1(b)). Even though the priority document was not furnished in compliance with Rule 17.1(a) or (b), the International Bureau will nevertheless transmit a copy of the document to the designated Offices, for their consideration. In case such a copy is not accepted by the designated Office as the priority document, Rule 17.1(c) provides that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity, upon entry into the national phase, to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.

Priority date	Priority application No.	Country or regional Office or PCT receiving Office	Date of receipt of priority document
16 December 2004 (16.12.2004)	2004-364544	JP	02 February 2006 (02.02.2006)

The International Bureau of WIPO  
34, chemin des Colombettes  
1211 Geneva 20, Switzerland

Authorized officer

Carlos Roy - Gijsbertus Beijer

Facsimile No. +41 22 740 14 35

Telephone No. +41 22 338 95 61

Facsimile No. +41 22 338 82 70

Form PCT/IB/304 (October 2005)

CRL5LTKH